

学校编码: 10384

密级_____

学号: 20720101150080

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

时效强化型 Cu-Ni-(Si, Ti, V, Mo)三元系
合金的设计、制备与性能研究

Composition design, fabrication and property investigation
of aging strengthening ternary Cu-Ni-(Si, Ti, V, Mo) alloys

向 抒 林

指导教师姓名: 刘 兴 军 教 授

专 业 名 称: 材料物理与化学

论文提交日期: 2013 年 6 月

论文答辩日期: 2013 年 7 月

2013 年 6 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文(包括纸质版和电子版)，允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

()1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于
年 月 日解密，解密后适用上述授权。

()2.不保密，适用上述授权。

(请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。)

声明人(签名)：

年 月 日

摘要

铜及铜合金由于兼有卓越的导电、导热性能，良好的力学性能，优异的抗腐蚀性能等优点，使其在现代工业，特别是电子电器行业中有着广泛的应用。目前，高性能铜合金的研究和开发工作已经成为国内外学术界和产业界共同关注的热点。时效强化作为金属材料最重要的强化方法之一，是获取高性能铜合金的重要手段。而相图作为材料设计的“地图”，对高性能铜合金材料的开发具有重要的指导意义。因此，本论文以实验与计算相图为依据，设计了一系列时效强化型铜合金并进行相关测试表征，主要研究成果如下：

(1) 实验测定了 Cu-Ni-Si 三元系在 800、900 和 1000 °C 时全成分范围内的等温截面相图。验证了液相区域以及一个三元化合物相 τ_1 的存在， γ (Cu_5Si)、 γ ($\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$)、 δ (Ni_2Si) 与 θ (Ni_2Si) 相在三元系中存在一定的固溶度范围， γ (Cu_5Si) 与 θ (Ni_2Si) 相能够通过置换 Cu 或者 Ni 而分别稳定化到更高或更低的温度范围。

(2) 基于 Cu-Ni-Si 与 Cu-Ni-Ti 三元系的相平衡信息，设计了一系列析出强化型 Cu-Ni-(Si, Ti) 合金，并对其在 600、700 与 800 °C 的时效性能进行了实验研究。利用合金时效过程中析出相的体积分数与电导率的线性关系，计算推导了第二相析出 JMA 相变动力学方程与电导率方程。

(3) 基于本课题组建立的 fcc 两相分离型铜合金热力学数据库，设计了一系列 Spinodal 强化型 Cu-Ni-(V, Mo) 合金，并对其在 800 与 900 °C 的时效性能进行了实验研究。

本研究获得的相平衡实验结果，将为高性能铜合金的成分和组织设计提供重要的理论指导。本研究获得的时效强化铜合金性能参数以及建立的数学模型可为相关高性能铜合金的深入研究提供参考。

关键词：铜合金 相平衡 时效 析出强化 Spinodal 强化

Abstract

Copper and copper-based alloys, which possess a desirable combination of excellent electrical and thermal conductivities, improved mechanical properties and good corrosion resistance, have been widely utilized in modern industries, especially in electrical and electronic industries. Thus, great attention has been focused on the research and development of high-performance copper alloys. Aging strengthening, which is the key strengthening mechanism for metallic materials, is a typical method in acquiring high-performance copper alloys as well. Additionally, Phase diagram, as the “map” of materials design, can provide important guide on the development of high-performance copper alloys. In the present work, the compositional design, fabrication and the corresponding analysis and characterization are carried out by combining with experimental and calculated phase diagrams. Major research contents are listed as follows:

(1) The phase equilibria of the Cu-Ni-Si ternary system at 800, 900 and 1000 °C are experimentally determined. The liquid phase and the ternary compound τ_1 are confirmed. The binary γ (Cu_5Si), γ ($\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$), δ (Ni_2Si) and θ (Ni_2Si) phases exhibit a considerable solubility of a third element in the ternary system. Moreover, the addition of Ni and Cu are able to stabilize the γ (Cu_5Si) and θ (Ni_2Si) phases at higher or lower temperatures, respectively.

(2) Based on experimental phase equilibria data of Cu-Ni-Si and Cu-Ni-Ti systems, a series of precipitation hardening Cu-Ni-(Si, Ti) alloys are designed and fabricated, the properties are also experimental determined when aging among 600, 700 and 800 °C. Upon aging after solid solution, there could be a linear relationship between electrical conductivity and volume fraction of precipitates, JAM phase transformation kinetics equation and electrical conductivity equation are described for partial Cu-Ni-(Si, Ti) alloys.

(3) Based on the developed thermodynamic database of fcc phase-separated

copper-based alloys by our research group, a series of Spinodal hardening Cu-Ni-(V, Mo) alloys are designed and fabricated, the properties are also experimental determined when aging between 800 and 900 °C.

The obtained phase equilibria data in this work can be applied to provide important theoretical guidance on designing the composition and microstructure. The obtained results and the mathematical model would provide additional support for the further development in the domain of advanced copper-based alloys.

Keywords: Copper alloys; Phase equilibria; Aging; Precipitation hardening; Spinodal hardening

目 录

摘要(中文).....	I
摘要(英文).....	II
第一章 绪论	1
1.1 铜合金概述	1
1.1.1 铜的性能特点	1
1.1.1.1 铜的物理性质.....	1
1.1.1.2 铜的化学性质.....	1
1.1.1.3 铜的力学性质.....	2
1.1.2 铜合金的分类及牌号	2
1.1.3 合金元素对铜合金性能的影响	3
1.2 铜合金的强化方法	4
1.2.1 固溶强化	4
1.2.2 析出强化	4
1.2.3 细晶强化	5
1.2.4 形变强化	6
1.2.5 Spinodal 强化	6
1.2.6 复合材料强化	7
1.3 高强度铜合金的应用	8
1.3.1 电接触材料	8
1.3.2 电阻焊电极材料	8
1.3.3 引线框架材料	9
1.3.4 高速铁路接触线材料	9
1.3.5 高强脉冲磁场导体材料	9
1.3.6 其它领域	10

1.4 相图及其在材料设计中的应用	10
1.4.1 相图及其测定方法	10
1.4.2 相图在材料设计中的应用	11
1.5 本论文的研究目的及内容	13
参考文献	15
第二章 实验方法	25
2.1 主要实验原料及设备	25
2.2 样品制备方法	25
2.2.1 合金熔炼	25
2.2.2 热处理	25
2.3 组织结构的表征	26
2.3.1 微观组织	26
2.3.2 成分分析	26
2.3.3 晶体结构	26
2.4 性能测试	27
2.4.1 相变温度	27
2.4.2 显微硬度	27
2.4.3 导电性能	27
第三章 Cu-Ni-Si 三元系相平衡的实验测定	31
3.1 引言	31
3.2 Cu-Ni-Si 三元系的实验相图信息	31
3.2.1 基础二元系	31
3.2.1.1 Cu-Ni 二元系	31
3.2.1.2 Ni-Si 二元系	32

3.2.1.3 Cu-Si 二元系	32
3.2.2 Cu-Ni-Si 三元系	33
3.3 Cu-Ni-Si 三元系等温截面相图的实验测定	34
3.3.1 实验方法	34
3.3.1.1 合金熔炼	34
3.3.1.2 热处理	34
3.3.1.3 微观组织	34
3.3.1.4 成分分析	34
3.3.1.5 晶体结构	34
3.3.1.6 相变温度	34
3.3.2 Cu-Ni-Si 三元系的实验结果与讨论	34
3.3.2.1 Cu-Ni-Si 三元系合金样品的微观组织	34
3.3.2.2 Cu-Ni-Si 三元系合金的晶体结构分析	37
3.3.2.3 Cu-Ni-Si 三元系合金的熔化温度测定	38
3.3.2.3 Cu-Ni-Si 三元系实验相图	39
3.4 本章小结	41
参考文献	42
第四章 析出强化型 Cu-Ni-(Si, Ti)合金的设计、制备与性能研究 ...	70
4.1 引言	70
4.2 合金成分设计	71
4.3 样品制备与表征方法	71
4.3.1 合金熔炼	71
4.3.2 热处理	71
4.3.3 微观组织	72
4.3.4 晶体结构	72
4.3.5 显微硬度	72
4.3.6 导电性能	72

4.4 微观组织分析	72
4.5 显微硬度分析	74
4.6 导电性能分析	76
4.7 第二相析出动力学分析	78
4.7.1 形核-长大型相变动力学唯象理论	78
4.7.2 时效过程析出相转变率设定	79
4.7.3 时效过程相变动力学方程与电导率方程	81
4.8 本章小结	82
参考文献	83
第五章 Spinodal 强化型 Cu-Ni-(V, Mo)合金的设计、制备与性能研究	116
5.1 引言	116
5.2 合金成分设计	117
5.3 样品制备与表征方法	117
5.3.1 合金熔炼	117
5.3.2 热处理	118
5.3.3 微观组织	118
5.3.4 显微硬度	118
5.3.5 导电性能	118
5.4 微观组织分析	118
5.5 显微硬度分析	119
5.6 导电性能分析	121

5.7 本章小结	122
参考文献	123
第六章 总结	138
攻读硕士学位期间科研成果	140
攻读硕士学位期间获奖情况	140
致谢.....	141

Table of contents

Abstract in Chinese.....	I
Abstract in English	II
Chapter 1 Introduction.....	1
1.1 Introduction of copper.....	1
1.1.1 Properties of copper.....	1
1.1.1.1 Physical properties of copper.....	1
1.1.1.2 Chemical properties of copper.....	1
1.1.1.3 Mechanical properties of copper.....	2
1.1.2 Types and grades of copper alloys	2
1.1.3 Influence of alloying elements upon properties of pure copper.....	3
1.2 Strengthening methods of copper alloys.....	4
1.2.1 Solution hardening.....	4
1.2.2 Precipitation hardening.....	4
1.2.3 Fine-grain hardening.....	5
1.2.4 Distortion hardening.....	6
1.2.5 Spinodal hardening.....	6
1.2.6 Copper-matrix composites	7
1.3 Applications of high strength copper alloys.....	8
1.3.1 Electrical contactor	8
1.3.2 Resistance welding electrode.....	8
1.3.3 Lead frame.....	9
1.3.4 High-speed railway contact line.....	9
1.3.5 High-density pulsing magnetic field conductor.....	9
1.3.6 Other domains	10

1.4 Phase diagram and its applications in the design of materials.....	10
1.4.1 Determination method of phase diagram	10
1.4.2 Application of phase diagram in materials design	11
1.5 Objective and major contents of this work	13
References	15
Chapter 2 The experimental procedure.....	25
2.1 Raw materials and experimental equipments.....	25
2.2 Sample preparation	25
2.2.1 Smelting of alloy	25
2.2.2 Heat treatment	25
2.3 Characterization of microstructure and structure.....	26
2.3.1 Observation of microstructure	26
2.3.2 Determination of alloy composition	26
2.3.3 Analyzation of crystal structure by X-ray diffraction	26
2.4 Property investigation	27
2.4.1 Phase transformation.....	27
2.4.2 Microhardness.....	27
2.4.3 Electrical property	27
Chapter 3 Experimental investigation of phase equilibria in the Cu-Ni-Si ternary system.....	31
3.1 Introduction.....	31
3.2 Experimental information of the Cu-Ni-Si ternary system	31
3.2.1 Basic binary systems	31
3.2.1.1 The Cu-Ni binary system	31

3.2.1.2 The Ni-Si binary system	32
3.2.1.3 The Cu-Si binary system.....	32
3.2.2 The Cu-Ni-Si ternary system	33
3.3 Experimental investigation of isothermal sections in the Cu-Ni-Si ternary system	34
3.3.1 Experimental method	34
3.3.1.1 Smelting of alloy.....	34
3.3.1.2 Heat treatment.....	34
3.3.1.3 Observation of microstructures.....	34
3.3.1.4 Determination of alloy composition	34
3.3.1.5 Analyzation of crystal structure	34
3.3.1.6 Investigation of phase transformation.....	34
3.3.2 Result and discussion of the Cu-Ni-Si ternary system.....	34
3.3.2.1 Microstructures and phase equilibria	34
3.3.2.2 Crystal structures	37
3.3.2.3 Phase transformation behavior.....	38
3.3.2.3 Isothermal sections.....	39
3.4 Conclusions.....	41
References.....	42
Chapter 4 Compositional design, fabrication and property investigation of precipitation hardened Cu-Ni-(Si, Ti) alloys.....	70
4.1 Introduction.....	71
4.2 Compositional design.....	71
4.3 Fabrication and analysis method	71
4.3.1 Smelting of alloy	71
4.3.2 Heat treatment	71

4.3.3 Observation of microstructures.....	72
4.3.4 Analyzation of crystal structure	72
4.3.5 Investigation of microhardness.....	72
4.3.6 Investigation of electrical conductivity	72
4.4 Observation of microstructures.....	72
4.5 Result and discussion of microhardness	74
4.6 Result and discussion of electrical conductivity	76
4.7 Analysis of kinetics of precipitates during aging process.....	78
4.7.1 Phenomenological theory of nucleation-growth transformation kinetics	78
4.7.2 Defintion of volume fraction of precipitates during aging process	79
4.7.3 Phase transformation kinetics equation and electrical conductivity equation during aging process	81
4.8 Conclusions.....	82
References	83
 Chapter 5 Compositional design, fabrication and property investigation of spinodal hardened Cu-Ni-(V, Mo) alloys.....	116
5.1 Introduction.....	116
5.2 Compositional design.....	117
5.3 Fabrication and analysis method	117
5.3.1 Smelting of alloy.....	117
5.3.2 Heat treatment	118
5.3.3 Observation of microstructures.....	118
5.3.4 Investigation of microhardness.....	118
5.3.5 Investigation of electrical resistivity.....	118

5.4 Observation of microstructures.....	118
5.5 Result and discussion of microhardness	119
5.6 Result and discussion of electrical resistivity	121
5.7 Conclusions.....	122
References	123
Charpter 6 Conclusions.....	138
Puclications	140
Awards.....	140
Acknowledgments	141

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库